

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-23398

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl.⁵

A61M 25/00

識別記号

306 Z

庁内整理番号

7831-4C

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-205403

(22)出願日 平成3年(1991)7月22日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 川端 隆司

埼玉県蓮田市緑町1-7-6

(72)発明者 大川 勝

神奈川県横浜市港北区篠原西町17-13

(74)代理人 弁理士 内山 充

(54)【発明の名称】 カテーテル

(57)【要約】

【目的】体内の器官にカテーテルを挿入した場合、器官を傷つけ難く、しかもトルクコントロール性などの操作性の良いカテーテルを提供する。

【構成】手元部が硬く先端部が軟らかくて、硬度が手元側から先端側に向かって連続的に変わっているカテーテルにより安全性及び操作性を良くする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 手元部が硬く先端部が軟らかく、かつ硬度が手元側から先端側に向かって連続的に変わっているカテーテル。

【請求項2】 2以上の硬度の異なるポリマー、又はポリマーと可塑剤を溶融混練押出する際にその混合比を連続的に変化させて押出して製造される請求項1記載のカテーテル。

【請求項3】 2以上の硬度の異なるポリマーを多層押出する際に、少なくとも2層のポリマーの供給量比を連続的に変化させて押出して製造される請求項1記載のカテーテル。

【請求項4】 先端部にバルーンが設けられている請求項1乃至3記載のカテーテル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カテーテルの長さ方向に硬度が連続的に変化しているカテーテルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 カテーテルは、本来硬い方がトルクコントロール性などが良いために扱い易い。しかしながら、カテーテルは心臓血管系や消化器系などのような人体の各器官に挿入されて用いられるので、各器官を傷付けないことや各器官に穴を開けたりしないことが重要である。従来より、器官を傷付けないために、先端ソフトチップカテーテルと呼ばれているカテーテルの先端部分を軟らかくしたカテーテルが知られている。このような先端ソフトチップカテーテルは、先端に軟らかい樹脂チューブを接続する方法、先端のみを可塑化する方法、軟らかいカテーテルの一部に金属や硬いプラスチック製のスタイレットという中芯を入れる方法、あるいは均一に押し出したカテーテルの先端部を除く部分を紫外線架橋や放射線架橋などにより硬化させる方法などにより作られている。しかしながら、これらの先端ソフトチップカテーテルは硬い部分から一気に軟らかい部分に変わっているためにトルクコントロール性が悪いという欠点があった。さらに、これらの先端ソフトチップカテーテルは一旦カテーテルを作った後先端のみを軟らかくするための後処理をしなければならず効率的に製造することができないという欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した従来のカテーテルの欠点に鑑みてなされたもので、器官を傷付け難く、しかも操作性の良いカテーテルを提供することを目的とする。また、本発明は、先端のみを軟らかくするための後処理操作をしなくても効率的に製造することができる安全性及び操作性の良いカテーテルを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、カテーテルの硬度を手元側から先端側に向かって連続的に変えることによって上記目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、次の各項の発明よりなるものである。

1 手元部が硬く先端部が軟らかく、かつ硬度が手元側から先端側に向かって連続的に変わっているカテーテル。

2 2以上の硬度の異なるポリマー、又はポリマーと可塑剤を溶融混練押出する際にその混合比を連続的に変化させて押出して製造されている、手元部が硬く先端部が軟らかくて、硬度が手元側から先端側に向かって連続的に変わっているカテーテル。

3 2以上の硬度の異なるポリマーを多層押出する際に、少なくとも2層のポリマーの供給量比を連続的に変化させて押出して製造されている、手元部が硬く先端部が軟らかくて、硬度が手元側から先端側に向かって連続的に変わっているカテーテル。

20 【0005】 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、手元部が硬く、先端部が軟らかくなっていることが必要である。手元部が硬いので扱い易く、先端部が軟らかいので各器官を傷つけ難い。手元部の硬さ及び先端部の軟らかさは、カテーテルの用途によって適宜選択して決めれば良いものであり、特に限定されるものではないが、通常、手元部の硬さはショア硬度で60D以上であり、好ましくは60D～75Dであり、先端部の軟らかさはショア硬度で60D以下であり、好ましくは50D～20Dである。なお、手元部及び先端部は、硬度が連続的に変わっていてもよいが、連続的に変わってなくても良い。

【0006】 本発明は、硬度が、手元側から先端側に向かって連続的に変わっていることが必要である。ここで連続的に変わっているとは、断続的に変わっているものも含む意味である。硬度の断続的变化とは、硬度が一定の部分が少しずつ硬度を変えて順次配列されている状態をいう。

【0007】 硬度の変化率は、目的とするカテーテルによって適宜選定すれば良いが、好ましい硬度の変化率は、例えば0.5～5cm/ショア硬度1Dの範囲内である。この硬度の変化率は、硬度が連続的に変化している部分の全体にわたって一定でも良いし、一定でなくても良い。これは、製造及び使用しようとするカテーテルの種類、目的、適用される部位により設計される。

【0008】 硬度が連続的に変化している部分は、必ずしも手元部から先端部にかけての全体である必要はないが、カテーテルの全長の1/2以上であることが好ましく、さらにカテーテルの全長の2/3以上であることが好ましく、特にカテーテルの全長の3/4以上であることが好ましい。なお、本発明のカテーテルの長さ及び断

面の大きさは、特に限定されるものではなく用途及び目的に応じて適宜選択して決められれば良い。

【0009】また、硬度の連続的な変化は、必ずしも手元側から先端側に向かって軟らかくなっている必要はなく、途中に手元側から先端側に向かって硬くなる部分を有していても良いが、カテーテルとしては一般に手元側から先端側に向かって一貫して軟らかくなっている方が好ましい。また、本発明のカテーテルは、硬度が連続的に変化しているので急激な硬度の変化がない。このため、トルクコントロール性などの操作性が極めて優れており、またスタイレットなどを使う必要がないので簡便に使用することができる。

【0010】本発明のカテーテルの材料としては、特に限定されるものではないが、ポリマーが好ましい。ポリマーとしては、種々のポリマーが適応でき、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、テフロンなどのポリフルオロエチレン、ポリエステル、ナイロンなどのポリアミド、ポリカーボネート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリジメチルシロキサンとポリウレタンのブロック共重合体、シリコンゴム、及びこれらの変成ポリマーなどが挙げられる。これらのポリマーは一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0011】また、これらのポリマーには、可塑剤を配合してもよい。可塑剤としては、特に限定されるものではなく使用するポリマーの種類に応じて適宜選定すればよいが、例えば、流動パラフィン、天然パラフィン、ポリエチレンワックス、塩素化炭化水素などの炭化水素、ステアリン酸鉛、二塩基性ステアリン酸鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛などの金属セッケン、ステアリン酸などの脂肪、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアリルアミド、エチレンビスステアリルアミドなどの酸アミド、ステアリン酸ブチル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸モノグリセリドなどのエステルなどが挙げられる。さらに、これらのポリマーには、抗凝固剤などの各種添加剤を配合してもよい。

【0012】本発明のカテーテルは、2以上の硬度の異なるポリマー、又はポリマーと可塑剤の混合比を連続的に変化させて溶融押出して製造することができる。2以上の硬度の異なるポリマーの混合比及びポリマーと可塑剤との混合比は、特に限定されるものではなく要求される硬度により適宜選定すればよい。本発明のカテーテルは、これらの2以上の硬度の異なるポリマー、又はポリマーと可塑剤の配合割合を変えることにより容易に硬度を変えることができる。2以上の硬度の異なるポリマーは、異種のポリマーである必要はなく、同種のポリマーでもよい。また、これらのポリマーは、相溶性のよいポリマーの組み合わせが好ましく、この意味で同種のポリ

マーの組み合わせが好ましい。硬度の異なる同種のポリマーには、分子量の異なるポリマー、可塑剤の配合量が異なるポリマーなどがある。

【0013】なお、この場合多層構造にしても良い。ここで、多層とは2層以上を意味するが、2層~4層が好ましい。すなわち、多層の各層を2以上の硬度の異なるポリマー、又はポリマーと可塑剤の混合比を連続的に変化させて溶融押出しても良く、少なくとも1層を2以上の硬度の異なるポリマー、又はポリマーと可塑剤の混合比を連続的に変化させて溶融押出しても良い。このように多層構造にすると、硬度の調整がやり易くなるので、好ましい。特に少なくとも1層を硬度の変化のないものにすると、硬度の調整がやり易い。

【0014】また、本発明のカテーテルは、2以上の硬度の異なるポリマーを多層押出する際に少なくとも2層のポリマーの供給量比を連続的に変化させて溶融押出して製造することができる。各層の硬度は、要求されるカテーテルの性状に応じて適宜選定すれば良いが、最外層、最内層、及び最外層と最内層の中間層がある場合はその各中間層の硬度は、これらの層のうち少なくとも2層の硬度が異なることが必要である。また、最外層を柔らかい層にし、内層になるにつれて硬い層にしても良く、またその逆にしても良い。さらに、最外層と最内層の間にある中間層は、最外層又は最内層よりも硬くても良く、柔らかくても良い。

【0015】ポリマーの供給量比を変えることは、別の言い方をすればカテーテルの幅方向の断面の各層の断面積比を変えることと表現することができる。カテーテルの硬度を連続的に変化させるには、少なくとも2層のポリマーの供給量比又は2層の幅方向の断面積比を変えることにより、カテーテルの硬度を連続的に変化させることができる。供給量比は、要求されるカテーテルの性状に合わせて適宜選択すれば良く、通常0.1~1.0の範囲で変えられる。

【0016】2以上のポリマーの混合比を変えて溶融押出する方法は、種々の方法が適応でき、例えば一台の押出機の一つのホッパーに硬度の異なる2以上のポリマーを経時的に連続して配合割合を変えて供給する方法、一台の押出機の複数のホッパーに硬度の異なる2以上のポリマーをそれぞれ供給する際に少なくとも一つのホッパーからのポリマーの供給速度を経時的に連続して変えて供給する方法、二台以上の押出機をダイスの上流で連結させて各押出機から供給される溶融ポリマーの少なくとも一つのポリマーの供給速度を経時的に連続して変えてポリマーを混合して押出す方法、あるいはこれらの方法を組み合わせる方法などが挙げられる。なお、各ポリマーの混合をよくする為にダイスの手前にスタティックミキサーを配置してもよい。

【0017】押出機の温度、スクリュウの回転数などの設定条件は、ポリマーの特性、押出機の特性などを考慮

して適宜選定すればよく、特に限定されるものでないが、混合するポリマーの溶融粘度を同じにするように設定すればポリマーが混合し易いので好ましい。また、カテーテルの所望の部分を所望の硬度にコントロールするために、押出機、チューブ引取機、ギアポンプなどの条件も適宜考慮して選定される。

【0018】また、ポリマーと可塑剤の混合比を変えて溶融押出する方法は、種々の方法が適応でき、例えば一台の押出機の一つのホッパーに1種以上のポリマーと可塑剤を経時的に連続して配合割合を変えて供給する方法、一台の押出機のダイスの上流で可塑剤をギアポンプなどで注入させて押出機から供給される溶融ポリマーと混合させる際にポリマーの供給速度及び可塑剤の供給速度のどちらか一方あるいは両方を経時的に連続して変えてポリマーと可塑剤を混合して押出す方法、あるいはこれらの方法を組み合わせて用いる方法などが挙げられる。なお、ポリマーと可塑剤の混合をよくするためにダイスの手前にスタティックミキサーを配置してもよい。

【0019】このように溶融混合されたポリマーは、ダイスを通してチューブ状に押出され、冷却され、必要に応じ適度に延伸されて引き取られ、適当な箇所を切断すると、カテーテルが製造できる。この押出機を使用して本発明のカテーテルを製造する方法は、効率よく連続して製造できるので好ましい。特にチューブがカテーテルの手元部と手元部、カテーテルの先端部と先端部が次々に連結されているように構成されていると、つまり、カテーテルの先端部に相当する軟らかい部分、続いて硬度が硬くなって行く部分、続いてカテーテルの手元部に相当する硬い部分、続いて硬度が軟らかくなって行く部分というような硬い部分と軟らかい部分が交互に連続して繰り返しているチューブが製造されると、チューブの硬い部分と軟らかい部分を切断することにより無駄無く効率的にカテーテルが製造できる。また、多層構造のカテーテルの少なくとも2層を、硬度の異なるポリマーの供給量比を変えて溶融押出する方法は、ダイス部で溶融ポリマーを合流することができる少なくとも2台の押出機のポリマーの供給量を変えて多層押出する方法などにより行うことができる。

【0020】本発明のカテーテルは、心臓血管カテーテル、熱希釈カテーテル、センサー内蔵カテーテル、透析用カテーテル、選択的動注用カテーテル、塞栓カテーテル、造影カテーテル、ERCP（内視鏡的逆行性胆すい造影）カテーテルなどの種々の用途に用いることができる。例えば、本発明のカテーテルを熱希釈カテーテルとして用いた場合、先端が硬くないので血流にのり流れ易く、心臓や血管を傷付けなくてしかも操作性が良い。また、本発明のカテーテルを造影カテーテルとして用いた場合、手元のトルクが先端部に伝わり易い。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

なお、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

実施例1

硬度の異なるポリマーとして、ショア硬度75Dのポリウレタンとショア硬度30Dのポリウレタンを使用し、ダイスの手前で連結している二台の押出機にそれぞれのポリウレタンを供給し溶融混合して押出した。押出機の温度をそれぞれ180℃、175℃に設定し、押出機の回転数をコンピューター制御により経時的に連続して変えて2種のポリウレタンの混合比を0～100%の範囲で一定速度で変え、硬度が連続的に変化しているチューブを押出した。押出されたチューブは水槽で冷却されて巻き取られた。製造されたチューブは、最も軟らかい部分がショア硬度30Dであり、最も硬い部分がショア硬度75Dであった。最も軟らかい部分と最も硬い部分の間の硬度が連続的に変化している部分の長さは1.5mであり、硬度の変化率は約3cm/ショア硬度1Dであり、この硬度が連続的に変化している部分が最も軟らかい部分と最も硬い部分の間に繰り返し配置されている状態であった。このチューブを最も軟らかい部分と最も硬い部分で切断しカテーテルを製造した。得られたカテーテルは、手元部が硬く先端部が軟らかいものであり、硬度が手元側から先端側に向けて連続的に軟らかくなっていった。このカテーテルを熱希釈カテーテルとして用いたところ極めてトルクコントロール性が良好であった。

【0022】実施例2

硬度の異なるポリマーとして、ショア硬度70Dのポリアミドとショア硬度25Dのポリアミドを使用し、ダイスの手前で連結している二台の押出機にそれぞれのポリアミドを供給し溶融混合して押出した。押出機の温度をそれぞれ210℃、205℃に設定し、押出機の回転数をコンピューター制御により経時的に連続して変えて2種のナイロンの混合比を0～100%の範囲で一定速度で変え、硬度が連続的に変化しているチューブを押出した。押出されたチューブは水槽で冷却されて巻き取られた。製造されたチューブは、最も軟らかい部分がショア硬度25Dであり、最も硬い部分がショア硬度70Dであった。最も軟らかい部分と最も硬い部分の間の硬度が連続的に変化している部分の長さは1.1mであり、硬度の変化率は2.4cm/ショア硬度1Dであり、この硬度が連続的に変化している部分が最も軟らかい部分と最も硬い部分の間に繰り返し配置されている状態であった。なお、このチューブは最も硬い部分が20cmあり、この間は硬度が変化しておらず、最も軟らかい部分が20cmあり、この間も硬度が変化していなかった。このチューブを最も軟らかい部分と最も硬い部分で切断しカテーテルを製造した。得られたカテーテルは、手元部がショア硬度70Dの硬さの一定な硬い部分が10cmあり、先端部がショア硬度25Dの硬さの一定な軟らかい部分が10cmあり、硬度が手元側から先端側に向けて連続的

7

に軟らかくなっていた。このカテーテルを熱希釈カテーテルとして用いたところ極めてトルクコントロール性が良好であった。

【0023】実施例3

ショア硬度70Dのポリ塩化ビニルと可塑剤としてジオクチルフタレート(DOP)を使用し、押出機のダイスの手前でDOPをギアポンプで注入して押出機から供給されるポリ塩化ビニルと混合しさらにスタティックミキサーにより熔融混合して押出した。押出機の温度を205℃に設定し、DOPの供給速度を経時的に連続して変えてDOPの混合比を0~50wt%の範囲で一定速度で変え、硬度が連続的に変化しているチューブを押出した。押出されたチューブは水槽で冷却されて巻き取られた。製造されたチューブは、最も軟らかい部分がショア硬度30Dであり、最も硬い部分がショア硬度70Dであった。最も軟らかい部分と最も硬い部分の間の硬度が連続的に変化している部分の長さは2mであり、硬度の変化率は5cm/ショア硬度1Dであり、この硬度が連続的に変化している部分が最も軟らかい部分と最も硬い部分の間に繰り返し配置されている状態であった。なお、このチューブは最も硬い部分が20cmあり、この間は硬度が変化しておらず、最も軟らかい部分が20cmあり、この間も硬度が変化していなかった。このチューブを最も軟らかい部分と最も硬い部分で切断しカテーテルを製造した。得られたカテーテルは、手元部がショア硬度70Dの硬さの一定な硬い部分が10cmあり、先端部がショア硬度30Dの硬さの一定な軟らかい部分が10cmあり、硬度が手元側から先端側に向けて連続的に軟らかくなっていた。このカテーテルを熱希釈カテーテルとして用いたところ極めてトルクコントロール性が良好であった。

【0024】実施例4

硬度の異なるポリマーとして、ショア硬度70Dのポリアミドとショア硬度25Dのポリアミドを使用し、ダイスの手前で連結している二台の押出機にそれぞれのポリアミドを供給しショア硬度70Dのポリアミドを外層と

8

して2層押出した。押出機の温度をそれぞれ210℃、205℃に設定し、押出機の回転数をコンピューター制御により経時的に連続して変えて2種のポリアミドの供給量比を1/10~1/2の範囲で一定速度で変え、硬度が連続的に変化しているチューブを押出した。押出されたチューブは水槽で冷却されて巻き取られた。製造されたチューブは、最も軟らかい部分がショア硬度40Dであり、最も硬い部分がショア硬度65Dであった。最も軟らかい部分と最も硬い部分の間の硬度が連続的に変化している部分の長さは1.1mであり、硬度の変化率は4.4cm/ショア硬度1Dであり、この硬度が連続的に変化している部分が最も軟らかい部分と最も硬い部分の間に繰り返し配置されている状態であった。なお、このチューブは最も硬い部分が20cmあり、この間は硬度が変化しておらず、最も軟らかい部分が20cmあり、この間も硬度が変化していなかった。このチューブを最も軟らかい部分と最も硬い部分で切断しカテーテルを製造した。得られたカテーテルは、手元部がショア硬度65Dの硬さの一定な硬い部分が10cmあり、先端部がショア硬度40Dの硬さの一定な軟らかい部分が10cmあり、硬度が手元側から先端側に向けて連続的に軟らかくなっていた。このカテーテルを熱希釈カテーテルとして用いたところ極めてトルクコントロール性が良好であった。

【0025】

【発明の効果】本発明のカテーテルは、カテーテル先端部が軟らかく手元部が硬く、しかも手元側から先端側に向けて連続的に軟らかくなっているため、各器官を傷付け難くしかもトルクコントロール性などの操作性が良い利点がある。さらに、本発明のカテーテルは、押出機を使って硬さの異なる2種以上のポリマー又はポリマーと可塑剤の配合割合を変えることにより、あるいは押出機を使って各層のポリマー供給量比を変えることにより、簡単にしかも効率的に製造することができる利点がある。

(54) BLOOD PURIFYING ADSORBENT

(11) 5-23395 (A) (43) 2.2.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-208647 (22) 24.7.1991
 (71) TOYOBO CO LTD (72) HIDEYUKI YOKOTA(2)
 (51) Int. Cl⁵. A61M1/36

PURPOSE: To enhance adsorbing capacity, adsorbing characteristics and blood compatibility and to eliminate complicated operation such as coating by fixing a ligand having a specific mol.wt. to the surface of a water-insoluble solid through polyalkylene oxide having a specific degree of polymerization or a derivative thereof.

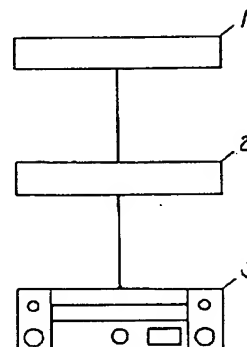
CONSTITUTION: A ligand having a mol.wt. of 5000-1000000 is fixed to the surface of a water-soluble solid such as a synthetic org. high-molecular compound, for example, polystyrene, polymethacrylic acid and a derivative thereof or a copolymer thereof or a natural org. high-molecular compound, for example, cellulose, chitosan or the like using a derivative polyalkylene oxide with a degree of polymerization of 100-500 and/or alkylene oxide such as PEO acid or PEO amine as a hydrophilic spacer. The specific component in blood is removed or collected by said ligand. By this method, a disease causing substance can be sufficiently and selectively removed from personal blood without feeling concern for a side effect.

(54) FLUCTUATION AND STIMULUS FORMING DEVICE AND SLEEPING APPARATUS USING THE SAME

(11) 5-23396 (A) (43) 2.2.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-320172 (22) 4.12.1991 (33) JP (31) 91p.2658 (32) 14.1.1991(1)
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) MASAHIKO MATSUNAKA
 (51) Int. Cl⁵. A61M21/02, G10K15/04

PURPOSE: To automatically form a signal having an arbitrary frequency characteristic without requiring machinery depending on specific media by automatically forming an electric signal such as 1/f fluctuation.

CONSTITUTION: A first frequency control circuit 2 changing a frequency characteristic is provided to a white noise generating circuit 1 electrically generating white noise and, further, an audio device 3 being a stimulus applying device converting the output from the frequency control circuit 2 to a sensible stimulus is provided.

**(54) CATHETER**

(11) 5-23398 (A) (43) 2.2.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-205403 (22) 22.7.1991
 (71) NIPPON ZEON CO LTD (72) TAKASHI KAWABATA(1)
 (51) Int. Cl⁵. A61M25/00

PURPOSE: To obtain a catheter hard to damage an organ when the catheter is inserted in the organ in the body and improved in operability such as torque controllability.

CONSTITUTION: Safety and operability are improved by a catheter having a hard base part and a soft leading end part and continuously changing in hardness from the base part toward the leading end part.